



TITLE:

イオン液体の超緩慢構造緩和が電気化学測定に与える効果

AUTHOR(S):

垣内, 隆

CITATION:

垣内, 隆. イオン液体の超緩慢構造緩和が電気化学測定に与える効果.
Review of Polarography 2009, 55(3): 146-146

ISSUE DATE:

2009-11

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/171897>

RIGHT:

© 2010 日本ポーラログラフ学会

1S04 イオン液体の超緩慢構造緩和が電気化学測定に与える効果

(京大院工) ○垣内 ^{かきうち} たかし
隆

【緒言】最近、われわれは、イオン液体 | 水溶液界面の界面張力が外部からの電位変化に対して数分のオーダーで緩和することを見いだした [1]。この遅い応答は、イオン液体相側の電気二重層構造変化の遅さに起因する。この場合、界面の微分容量が時間の関数であるから、電気化学測定上、およびその結果の解釈において、面倒な問題が生じてくる。遅い緩和はイオン液体一般の性質と考えられるので、これは、イオン液体をイオン電導相とする電気化学計測一般に通底するものと考えられる。【問題の所在】ポーラログラフィーを始め多くの電気化学測定では、電極電位を外部から規制してその応答を調べる。その際、外部から加えた電位変化が正しく作用電極にかかっていることを確実にするために、いくつかの工夫をする。作用電極を小さくする、3電極式の構成にしてポテンシostatで電位を規制する、未補償抵抗による iR 電位降下に対してはポジティブフィードバックで補償する、などである。これらの工夫は、電気化学系を抵抗やコンデンサーなどの電気回路部品の集まりと考えたとき、その各素子の性質は物質輸送にかかわるワールブルグインピーダンスを除いては、時間に依存しないと想定している。しかし、イオン液体の遅い緩和はその想定範囲外の話である。興味深いことに、遅い緩和が見られるイオン液体 | 水溶液界面でのイオン移動のサイクリックボルタモグラムの計測すると、テトラプロピルアンモニウムの移動などでは電気化学的に可逆な普通のボルタモグラムが得られる。しかし、ベース電流は電位掃引速度に比例せず、掃引速度の増加ほどには大きくならない。これは明らかに電気二重層構造の遅い緩和を反映している。界面活性のあるイオンの移動では、掃引速度が 1 mV/s 以下の時に、熱力学的に期待される電気化学的不安定性が見られるが、より速いときは、それが現れない。

【考察】結論的に言えば、こうした問題に対処する一般的な膏薬はない。イオン液体を媒質として用いる電気化学研究では、イオン液体とはそういうものだとして実験をデザインする、データを解釈するしかないように思われる。これはイオン液体が厄介者だというよりは、使う側がその対象のどのタイムスケールの性質を知りたいのか、議論しているのかを明確する必要があるというにすぎない。

[1] Y. Yasui, Y. Kitazumi, R. Ishimatsu, N. Nishi, T. Kakiuchi, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 3273-3276 (2009).